

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

Catalysts, method of preparing these catalysts, and polymerization processes wherein these catalysts are used.

Patent Number: EP0277003

Publication date: 1988-08-03

Inventor(s): TURNER HOWARD WILLIAM; HLATKY GREGORY GEORGE

Applicant(s): EXXON CHEMICAL PATENTS INC (US)

Requested Patent: WO8805792

Application Number: EP19880300698 19880127

Priority Number (s): US19870011471 19870130; US19870133052 19871221

IPC Classification: C07F17/00 ; C08F4/64 ; C08F4/76 ; C08F10/00

EC Classification: C08F10/00

Equivalents: AU1294588, AU610863, BR8805025, CA1338687, DE3855727D, ES2095273T, FI101478B, FI884486, HU52791, IL85098, JP15011950T, JP2880176B2, PL270366, PL276385, PT86671, RU2074770, YU16188, YU178789

Abstract

A catalyst is prepared by combining a bis(cyclopentadienyl)zirconium compound which may be represented by one of the following general formulae: (A-Cp)MX1X2 (A-Cp)MX'1X'2 (A-Cp)ML; and (Cp*)(CpR)MX1 wherein: M is a metal selected from the Group consisting of titanium (Ti), zirconium (Zr) and hafnium (Hf); (A-Cp) is either (Cp) (Cp*) or Cp-A'-Cp* and Cp and Cp* are the same or different substituted or unsubstituted cyclopentadienyl radicals; A' is a covalent bridging group containing a Group IV-A element; L is an olefin, diolefin or aryne ligand; X1 and X2 are, independently, selected from the Group consisting of hydride radicals, hydrocarbyl radicals, substituted-hydrocarbyl radicals, organo-metallocid radicals and the like; X'1 and X'2 are joined and bound to the metal atom to form a metallacycle, in which the metal, X'1 and X'2 form a hydrocarbocyclic ring having from about 3 to about 20 carbon atoms; and R is a substituent on one of the cyclopentadienyl radicals which is also bound to the metal atom. with a second compound comprising a cation capable of donating a proton and a bulky, labile anion comprising a plurality of boron atoms capable of stabilizing the zirconium cation formally having a coordination number of 3 and a valence of +4 which is formed as a result of the combination, said second compound having one of the following general formulae: [L'-H][(CX)a(BX')mX"b] Wherein: L'-H is either H<+>, ammonium or a substituted-ammonium radical having up to 3 hydrogen atoms replaced with a hydrocarbyl or substituted-hydrocarbyl radical, a phosphonium or substituted-phosphonium radical having up to 3 hydrogen atoms replaced with a hydrocarbyl or substituted-hydrocarbyl radical and the like; B and C are, respectively, boron and carbon; X, X' and X" are radicals selected, independently, from the Group consisting of hydride radicals, halide radicals, hydrocarbyl or substituted-hydrocarbyl radicals, organo-metallocid radicals and the like; a and b are integers >/= 0; c is an integer >/= 1; a + B + c = an even-numbered integer from 2 to about 8, and m is an integer ranging from 5 to about 22. [L'-H][[(CX3)a'(BX4)m'(X5)b']]2M] Wherein: L'-H is either H<+>, ammonium or a substituted-ammonium radical having up to 3 hydrogen atoms replaced with a hydrocarbyl or substituted-hydrocarbyl radical, a phosphonium or substituted-phosphonium radical having up to 3 hydrogen atoms replaced with a hydrocarbyl or substituted-hydrocarbyl radical and the like; B, C, M and H are, respectively, boron, carbon, a transition metal and hydrogen; X3, X4 and X5 are radicals selected, independently, from the Group consisting of hydride radicals, halide radicals, hydrocarbyl or substituted-hydrocarbyl radicals, organo-metallocid radicals and the like; a' and b' are the same or a different integer >/= 0; c' is an integer >/= 2; a' + b' + c' = an even-numbered integer from 4 to about 8; m' is an integer from 6 to about 12; n is an integer such that 2c' - n = d' and d is an integer >/= 1. Many of the catalysts thus formed are stable and isolable and may be recovered and stored. The catalysts may be preformed and then used to polymerize olefins or the catalysts may be formed in situ during polymerization by adding the separate components to the polymerization reaction. The catalysts will be formed when the two components are combined at a temperature within the range from about -100 DEG C to about 300 DEG C. The catalysts thus prepared afford better control of polymer molecular weight and are not subject to equilibrium reversal. The catalysts thus produced are also less pyrophoric than the more conventional Ziegler-Natta olefin polymerization catalysts.

⑫ 公表特許公報 (A)

平1-501950

⑬ Int. Cl.
C 08 F 10/00
4/64識別記号
MFG
101庁内整理番号
8319-4J審査請求 未請求
予備審査請求 未請求
部門(区分) 3 (3)
(全 17 頁)

⑬ 公表 平成1年(1989)7月6日

⑭ 発明の名称 触媒、これらの触媒の製法およびこれらの触媒を使用する重合プロセス

⑬ 特 願 昭63-501758

⑬ 翻訳文提出日 昭63(1988)9月22日

⑭ ⑬ 出 願 昭63(1988)1月27日

⑬ 国際出願 PCT/US88/00222

⑬ 国際公開番号 WO88/05792

⑬ 国際公開日 昭63(1988)8月11日

⑭ 优先権主張 ⑬ 1987年1月30日 ⑬ 米国(US)⑬ 011,471
⑬ 1987年12月21日 ⑬ 米国(US)⑬ 133,052

⑭ 発明者 ターナー、ハワード・ウイリアム アメリカ合衆国77598テキサス州ウェブスター、エルダー・グレン 303

⑭ 発明者 ラトキー、グリゴリー・ジョージ アメリカ合衆国77062テキサス州ヒューストン、スペース・センター・ブルバード 15900、エヌ-2

⑭ 出願人 エクソン・ケミカル・バテン アメリカ合衆国07036-0710ニュー・ジャージー州 リンデン、イースト・リンデン・アベニュー 1900

⑭ 代理人 弁理士 山崎 行造 外3名

⑭ 指定国 AU, BR, DK, FI, HU, JP, KR, NO, SU

添付(内容に変更なし)

特許請求の範囲

1. (a) 通した溶媒または希釈剤中で、プロトンと反応できる最低一つの置換基を含むビス(シクロベンタジエニル)金属化合物から成り、前記金属がチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される最低一つの第一化合物および、プロトンを与えることができるカチオンと、複数の阴离子を含む、かさ高で不安定で、二化合物間の反応の結果生成する金属カチオンを安定化することができるアニオンとから成る最低一つの第二化合物を一緒にし、

(b) 第二化合物のカチオンによって提供されるプロトンが前記金属化合物に含まれる前記置換基と反応するのに十分な時間、段階(a)で接触を保持し、

(c) 段階(b)からの直接生成物として、または1つまたはそれ以上の前記直接生成物の分解産物として、活性触媒を回収する。

該段階から成る、触媒の製法。

2. 前記ビス(シクロベンタジエニル)金属化合物が次の一般式によってあらわされ:

$(A-C_p)MX_1X_2$

$(A-C_p)MX'_1X'_2$

$(A-C_p)ML_2$ および/または

$(C_p^{\frac{1}{2}})(C_p^{\frac{1}{2}})MX_1$

ここで:

Mはチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)およびハフニウム(R)から成る群から選択される金属; $(A-C_p)$ は $(C_p)(C_p^{\frac{1}{2}})$ または $C_p - A' - C_p^{\frac{1}{2}}$ で、 C_p および $C_p^{\frac{1}{2}}$ は同じかまたは異なる置換または未置換のシクロベンタジエニル基で、任意に2箇の独立的に置換された、または置換されない基であり; A' は第IV-A族の元素を含む共有結合架橋基であり; Lはオレフィン、ジオレフィンまたはアリインリガンドである; X_1 および X_2 はハイドライド基、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、任意に2箇の低級アルキル置換基または2箇のハイドライド、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択され; X'_1 および X'_2 は金属原子に結合して金属サイクルを形成し、ここでは金属、 X'_1 および X'_2 は約3乃至約20の炭素原子を含む炭化水素環を形成し; Rは、やはり金属原子に結合したシクロベンタジエニル基の一つの上にある置換基である。

請求項1に記載の方法。

3. 前記第二化合物が、次の一般式

$(L'-H) [(CX)_1(BX')_2X'_2]^{\frac{1}{2}}$

ここで:

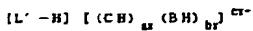
L' - Hは H^+ 、アンモニウムまたは、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの炭素原子をもつ置換アンモニウム基、ホスホニウム、またはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル

特表平1-501950(2)

中の一つによってあらわされる請求項1または請求項2に記載の方法。

4. 段階(a)の接触が約-100°C～約300°Cまでの範囲の温度で、好ましくは0～45,000psig(0～28471kg/cm²)の圧力下で行われる先行請求項のいずれかに記載の方法。

5. 第二化合物が一般式



によってあらわされ

ここで：

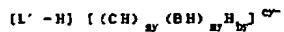
L' - HはH⁺、アンモニウムまたはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの水素原子をもつ任意に三置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウムまたはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの水素原子をもつ置換ホスフォニウム基等であり；B、CおよびHはそれぞれ酸素、炭素および水素で；a_xは0から1で；c_xは2から1であり；a_x + c_x = 2；b_xは10から12までの整数である。

先行請求項のいずれかに記載の方法。

6. 前記第二化合物がビス[トリ(α-ブチル)アンモニウム]ドカボレートおよびトリ(α-ブチル)アンモニウム1-カルバウンドカまたは1-カルバドカボレートから成る群から選択され、前記第一化合物がビス(ペンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ペンタメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタ

ジエニル)ジルコニウムジメチル、および[1,3-ビス(トリメチルシリル)シクロベンタジエニル]ジルコニウムジメチルから成る群から選択される請求項6に記載の方法。

7. 前記第二化合物が次の一般式によってあらわされ：



ここで：

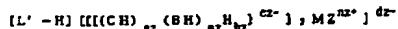
L' - HはH⁺、アンモニウムまたは、3箇までの水素がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された、任意に三置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウムまたは3箇までの水素がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された置換ホスフォニウム基等であり；B、C、Hはそれぞれ酸素、炭素および水素で；a_yは0から2までの整数；b_yは0から3までの整数；c_yは0から3までの整数；a_y + b_y + c_y = 4；そしてm_xは9から18までの整数である。

請求項1から請求項4までのいずれかに記載の方法。

8. 前記第二化合物がトリ(α-ブチル)アンモニウム1,8-ジカルバウンドカボレートおよびトリ(α-ブチル)アンモニウムトリデカハイドライド-7-カルバウンドカボレートから成る群から選択され、この場合第一化合物が好ましくはビス(ペンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルであり、かつ/またはL' - HがH⁺、より好ましくは7,8-ジカルバウンドカボラン

(13)またはオクタデカボラン(22)であり、この場合任意に前記第一化合物がビス(ペンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよびビス(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルから成る群から選択される請求項7に記載の方法。

9. 前記第二化合物が次の一般式によってあらわされ：



ここで：

L' - HはH⁺、アンモニウムまたは3箇までの水素原子がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウム、または3箇までの水素原子がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された置換ホスフォニウム基等であり；B、C、HおよびM2はそれぞれ酸素、炭素、水素および遷移金属であり；a_zは0から2までの整数；b_zは0から2までの整数；c_zは2から3；m_zは9から11までの整数；a_z + b_z + c_z = 4；n_zおよびd_zはそれぞれ2と2、または3と1である。

請求項1乃至請求項4のいずれかに記載の方法。

10. 前記第二化合物がN,N-ジメチルアニリニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)コバルテート(III)であり、かつ/または前記第一化合物が1-ビス(シクロベンタジエニル)チタン-3-ジメチルシラシクロブタン、1-ビス(シクロベンタジエニ

特表平1-501950 (3)

ル) ジルコニ-3-ジメチルシラシクロプロタン、および1-ビス(シクロベンタジエニル)ハフナ-3-ジメチルシラシクロプロタン、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)およびビス(シクロベンタジエニル)ハフニウム(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)、(ベンタメチルシクロベンタジエニル)(テトラメチルシクロベンタジエニルメチレン)ジルコニウムフェニルおよび(ベンタメチルシクロベンタジエニル)(テトラメチルシクロベンタジエニルメチレン)ハフニウムベンジルから成る群から選択され；または第二化合物がN,N-ジメチルアニリニウム ビス(7,8-ジカルバウンドカボレート)ニッケレート(III)およびN,N-ジメチルアニリニウム ビス(7,8-ジカルバウンドカボレート)フェレート(III)でこの場合好ましくは第一化合物がビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウム ジメチルである請求項9に記載の方法。

11. 2乃至約18の炭素原子を含む α -オレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和化合物を、単独で、または1種類またはそれ以上のモノマーと組み合わせて、重合する方法であって、

(a) 約-100°Cから約-300°Cまでの範囲内の温度、約0から約45,000psig(0~28471kg/cm²)の範囲内の圧力で、オレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和モノマーを、単独で、または1種類かそれ以上のモノマーと組み合わせて適当な担体、接觸または

BおよびCはそれぞれ酸素および炭素；

X、X'およびX''はハイドライド基、ハリド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択される基で：

aおよびbは ≥ 0 の整数で；cは ≥ 1 の整数；

a+b+cは2から約8までの偶数の整数；

mは5から約22までの範囲の整数；および34

$[(CX_3)_a (BX_4)_b (X_2)_c]^{d-1} \cdot M^m]^{d-1}$

ここで：

B、CおよびMはそれぞれ酸素、炭素および遷移金属；
X₃、X₄およびX₂はハイドライド基、ハリド基、
ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択され；A'およびB'は同じか異なる
 ≥ 0 の整数；C'は ≥ 2 の整数；a'+b'+c'は
4から約8までの偶数の整数；m'は5から約12までの
整数；nは2c'-c-a-dとなるような整数；dは
 ≥ 1 の整数である；

のうちの一つの式によってあらわされる適合性非配位性アニオンである

化合物を含む物質組成物。

15. (A-C_p)がビス(ペルアルキル置換-シクロベンタジエニル)で、Xがアルキル基で；B'が(ドデカハイドリド-7,8-ジカルバウンドカボレート)で、Mがジルコニウムであり、ペルアルキル置換シクロベンタジエニル基の各アルキル基が独立的にC₁-C₂₀アルキル

着脱剤中で、先行請求項のいずれかに記載の方法によつて、あらかじめ製造した、或いはその場で製造した触媒と、重合の間接触させ、

(b) 段階(a)の接觸を少くとも上記オレフィンの一部が重合するのに十分な時間維持し；

(c) ポリマー生成物を回収する
段階から成る重合方法。

12. 請求項1乃至請求項10のいずれかに記載の方法により製造される触媒。

13. 請求項11の方法にしたがって製造されるポリオレフィン。

14. 次の一般式

(A-C_p) MX; B'

によってあらわされ、

ここで：Mはチタニウム(TI)、ジルコニウム(Zr)および

ハフニウム(Hf)から成る群から選択される金属で；
(A-C_p)は(C_p)^kまたはC_p-A'-C_p^kで、C_pとC_p^kは同じかまたは異なる置換または未置換のシクロベンタジエニル基で；A'は第IV-A族元素を含む共有結合炭基であり；X'はハイドライド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から選択され、B'は次の一般式

$[(CX_3)_a (BX_4)_b (X_2)_c]^{d-1}$

ここで：

基で、アルキル基はC₁-C₂₀アルキル基で、ペルアルキル置換基は好ましくはベンタメチルまたはエチルテトラメチルで、アルキル基は好ましくはメチル基である請求項14に記載の物質組成物。

明細書

触媒、これらの触媒の製法およびこれらの触媒を使用する重合プロセス

これは1987年1月30日提出の米国特許出願第011,471号の一部継続出願である。

発明の背景

本発明は、触媒として有用な物質組成物、これら触媒の製法、これら物質組成物を触媒として使用するプロセス、およびこれら触媒で製造される重合生成物に関するものである。より詳細に述べるならば、本発明は、触媒組成物、この触媒組成物の製法、これら触媒組成物を用いてオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーを重合する方法、およびこれらの触媒組成物で製造される重合生成物に関するものである。

オレフィン重合における可溶性チーグラーナック触媒の使用は先行技術ではもちろんよく知られている。既してこれらの可溶性系は第IV-B族金属化合物および金属アルキル助触媒、特にアルミニウムアルキル助触媒を含む。これらの触媒の亞種は、第IV-B族金属、特にチタニウムのビス(シクロペンタジエニル)化合物とアルミニウムアルキル助触媒とから成る亞種である。可溶性チーグラーナック型オレフィン重合触媒のこの亞種における活性触媒種の実際の構造に関しては推測の域を出ないが、概して活性触媒種は、不安定な安定アニオンの存在下でオレフィンをアルキル化するイオンまたはその分解

のような活性触媒種を形成する配位化学を表示または示唆している一方、これらの論文のすべてでは、ルュイス酸を含む助触媒を使用して活性イオン性触媒種を形成または安定化することを教示している。活性触媒は明らかに二つの中性成分(メタロセンおよびアルミニウムアルキル)のルュイス酸-ルュイス塩基反応によって形成され、中性の、見たところ不活性のアダクトと、イオン対-多分活性触媒-との間を平衡させる。この平衡の結果として、存在して活性カチオン触媒種を安定させているにちがいないアニオンに対して競争がある。もちろんこの平衡は可逆的であり、このような逆転は触媒を不活性化するであろう。その上、今までに考えられた触媒系は、系に塩基性不純物があると毒性作用にさらされる。さらに、可溶性チーグラーナック触媒系に使用するためにこれまで考えられたルュイス酸の一全てと言わないまでも多くは過剰移動剤であり、その結果、生成ポリマーの分子量および生成物分子量分布の効果的コントロールを阻止する。その上、これまで考えられた助触媒の全てと言わないまでも大部分は高度に自然発火性であり、その結果その使用はいくらか危険である。

上記の触媒系は、使用する第IV-B族金属がジルコニウムまたはハフニウムである場合は概して、特に活性ではない。しかしながら最近、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウムおよびビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物をアルモキサンと共に用いるとき、活性

特表平1-501950(4)

塗物であるという考え方方が容認されているように見える。この基盤はブレスロウ(Breslow)およびニューウバーグ(Newburg)、およびロング(Long)およびブレスロウによって最初に提唱され、J.Am.Chem.Soc., 1959, 81巻、81-88ページおよびJ.Am.Chem.Soc., 1960, 82巻、1953-1957ページの彼等の論文中に記されている。彼等の論文中に記されているように、種々の研究は、その活性触媒種はチタニウムアルキル錯化合物であるか、または、チタニウム化合物すなわちビス(シクロペンタジエニル)チタニウムジハリド、およびアルミニウムアルキルが触媒または触媒前駆体として用いられるときそれら(チタニウムアルキル錯化合物)から説明される種類であることを示唆した。チタニウム化合物が用いられるときイオンが存在する-すべては平衡状態で-ことは、ディアチコヴスキ(Dyachkovskii)、Vysokomol.Soyed., 1985, 7巻114-115ページおよびディアチコヴスキ、シロヴァ(Shilova)およびシロヴ(Shilov)、J.Polym.Sci., Part C, 1987, 2888-2889によっても示唆された。チタニウム化合物を用いる場合、活性触媒種がカチオン錯化合物であることは、その後アイシュ(Eisch)等(J.Am.Chem.Soc., 1985, 107巻, 7219-7221ページ)も示唆した。

先行論文は、活性触媒種がイオン対、特に金属成分がカチオンまたはその分解産物として存在しているイオン対であることを教示または示唆し、これらの文献はこの

チーグラーナック触媒が形成されることが発見された。よく知られているように、これらの系はいくつかの明らかな長所をもっている。それらの長所としては、上記のビス(シクロペンタジエニル)チタニウム触媒より著しく高い触媒活性および從来のチーグラーナック触媒による場合に比べてより狭い分子量分布をもったポリマーの製造である。しかしながらこれらの系は、塩基性不純物が存在するときには相變らず毒性作用を受け、効率的に機能するためには、望ましくない過剰剤のアルモキサンを必要とする。その上ハフニウム含有系は、少くともホモ重合のために用いる場合は、ジルコニウム含有系ほど活性ではない。このことはギアネッティ(Gianetti)、ニコレッティ(Nicoletti)およびマゾッティ(Hazzocchi)、J.Polym.Sci.Polym.Che., 1986, 28巻, 2117-2183ページ、によって示唆された。彼等は、ビス(シクロペンタジエニル)ハフニウム化合物のエチレン重合速度が、類似のビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物のそれよりも5~10倍もおそい一方、生成したポリエチレンの分子量には、二触媒間ではほとんど差がなかった、と主張した。

これまでに考えられた配位触媒系のいくつかの欠点に照らして、(1)分子量および分子量分布をより良好コントロールでき、(2)活性化平衡にさらされず、(3)不純物的な助触媒の使用を含まない、改良された配位系の必要性が明白であると考えられる。

特表平1-501950(5)

発明の概要

本発明のイオン性触媒、およびこれと共に提供される改良されたオレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和モノマー重合プロセスを用いれば、先行技術のイオン性オレフィン重合触媒の前述の、およびその他の欠点は避けられるか、または少くとも減少することが免見された。そこで本発明の目的は、オレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーの重合に有用な改良されたイオン触媒系を提供することである。本発明の他の目的はこののような改良触媒の製法を提供することである。本発明のもう一つの目的はこののような改良触媒を用いる改良重合プロセスを提供することである。本発明の別の目的は、イオン平衡逆転を受けない改良された触媒を提供することである。本発明のまた別の目的は、生成物ポリマーの分子量および分子量分布をより良くコントロールすることのできる改良触媒を提供することである。本発明のもう一つの目的は、使用時に発火の危険性がより少ない改良触媒を提供することである。本発明のさらにもう一つの目的は、比較的狭い分子量分布をもち、或る種の金属不純物を含まない、これら改良触媒を用いて製造される重合生成物を提供することである。本発明の上記のおよびその他の目的および利点は、この後に示される説明およびここに含まれる実施例から明らかになる。

本発明にしたがうと、前述のおよびその他の目的およ

び長所は最低二つの成分を組み合わせてつくられる触媒で、およびそれを用いることによって造成される。この成分の中第一は、ルュイスターまたはブレンステッド酸と結合し、それによって第IV-B族金属カチオンを与える最低一つのリガンドを含む可溶性、ビス（シクロベンタジエニル）一置換-第IV-B族金属化合物であり、第二の化合物は、プロトンを与える上記第IV-B族金属化合物の上記リガンドと非可逆的に反応して遊離の中性副産物を遊離するカチオンと、複数の副産物を含む適合性（Compatible）の非配位アニオンとから成る。この適合性非配位アニオンは安定で、かさ高で、かつ不安定である。可溶性第IV-B族金属化合物は、上記リガンドがそれから遊離するとき、正式には配位数3および原子価+4を有するカチオンを形成することがきなければならない。第二の化合物のアニオンは、第IV-B族金属カチオンまたはその分解産物の触媒として機能する能力を阻害することなく第IV-B族金属カチオン錯化合物を安定することがきなければならないし、頂点にオレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不飽和モノマーによる置換が可能なほど不安定でなければならない。たとえばボックマン（Bockmann）およびウィルソン（Wilson）は、ビス（シクロベンタジエニル）-チタニウムジメチルはテトラフルオロ酸と反応してビス（シクロベンタジエニル）チタニウムメチルテトラフルオロ酸を形成する、と報告した（J. Chem. Soc. Chem. Comm., 1988, 1610-1611 ページ）。

しかしながらそのアニオンは、エチレンで置換されるほど十分には不安定でない。

発明の詳細な説明

前述のように、本発明は触媒、そのような触媒の製法、そのような触媒の使用法およびそのような触媒で製造される重合生成物に関するものである。その触媒はローオレフィン、ジオレフィンおよびアセチレン性不飽和モノマーの重合において特に有用である。改良触媒は、形式上配位数3および原子価+4を有するカチオンを形成することができる元素周期表第IV-B族金属のビス（シクロベンタジエニル）誘導体である最低一つの第一化合物と、プロトンを供与することができるカチオン並びに複数の副産物を含む適合性の非配位アニオンであって、かさが大きく、不安定で、第IV-B族金属カチオンまたはその分解産物の、オーオレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和モノマーを重合する能力を阻害することなく第IV-B族金属カチオンを安定し得るアニオンから成る最低一つの第二化合物とを結合することによってつくられる。

本明細書中の元素周期表に関するすべての参照はCRCプレス社（CRC Press, Inc.）が1984年に出版し、著作権をとった元素周期表を参照している。またそのような元素周期表の族（一つまたは複数）のあらゆる参照は、この元素周期表にあらわされている族（一つまたは複数）を参照している。

本明細書に用いられている用語“適合性非配位性アニオン”は、上記カチオンに配位しないかまたは上記カチオンにごく軽く配位し、中性ルニス塩基によって置換されるほど十分不安定のままであるアニオンを意味する。用語“適合性非配位性アニオン”は、本発明の触媒系において安定アニオンとしてはたらくときに、アニオン性置換またはその断片を上記カチオンに移すことによって中性の四配位メタロセンおよび中性副産物を形成することのないアニオンを特に指す。適合性アニオンとは、最初に形成された錯化合物が分解するとき、中性までは分解しないアニオンである。

本発明の改良触媒の第一化合物として有用な第IV-B族金属化合物、特にチタニウム-、ジルコニウム-およびハフニウム化合物は、チタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムのビス（シクロベンタジエニル）誘導体である。既して有用なチタニウム-、ジルコニウム-およびハフニウム化合物は、次の一般式によってあらわされる：

1. $(A-C_p)MX_1X_2$
2. $(A-C_p)MX'_1X'_2$
3. $(A-C_p)NL$
4. $(C_p^{\pm})(C_p^{\pm})MX$

ここでMはチタニウム（Tl）、ジルコニウム（Zr）およびハフニウム（Hf）から成る群から選択される金属であり； $(A-C_p)$ は $(C_p)(C_p^{\pm})$ または $C_p - A' - C_p^{\pm}$ で、 C_p および C_p^{\pm} は同じかまたは異なる置換-または

未置換シクロペンタジエニル基で、ここでA'は第IV-A族元素を含む共有結合基團基(bridging group)でありしはオレフィン、ジオレフィンまたはアリイン(aryne)リガンドである；X₁およびX₂はハイドライド基、1～約20の炭素原子を有するヒドロカルビル基、1個またはそれ以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された1～約20の炭素原子を有する置換ヒドロカルビル基、第IV-A族元素を含む有機メタロイド基であって有機メタロイドの有機部分に含まれるヒドロカルビン置換基の各々が独立的に1～約20箇の炭素原子を含む有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択され；X'₁およびX'₂は金属原子に結合して金属サイクル(metallacycle)を形成し、そこでは金属、X'₁およびX'₂は約3～約20の炭素原子を含む炭化水素環を形成する；Rは、これもまた金属原子に結合しているシクロペンタジエニル基の一つに1～約20の炭素原子を有する置換基、より好ましくはヒドロカルビル置換基である。

シクロペンタジエニル基の各炭素原子は独立的に、置換されていないかもしくは、ヒドロカルビル基、1個またはそれ以上の水素原子がハロゲン原子によって置換された置換ヒドロカルビル基、メタロイドが元素周期表の第IV-A族から選択されるヒドロカルビル置換メタロイド基、ハロゲン基等から成る群から選択される同一のまたは異なる基である。シクロペンタジエニル基の最低1個の水素原子が置換されるのに適当なヒドロカルビルおよ

び置換ヒドロカルビル基は1～約20の炭素原子を含み、直鎖-および分枝アルキル基、環状炭化水素基、アルキル置換環状炭化水素基、芳香族基およびアルキル置換芳香族基を含む。同様にそしてX₁および/またはX₂がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基である場合、その各々は独立的に1～約20の炭素原子を含み、直鎖-または分枝アルキル基、環状ヒドロカルビル基、アルキル置換-環状ヒドロカルビル基、芳香族基またはアルキル置換-芳香族基である。選した有機メタロイド基としては第IV-A族元素のモノー、ジ-およびトリー置換-有機メタロイド基があり、ここでヒドロカルビル基の各々は1～約20の炭素原子を含む。選した有機メタロイド基としては、トリメチルシリル、トリエチルシリル、エチルジメチルシリル、メチルジエチルシリル、トリフェニルゲルミル、トリメチルゲルミル等がある。

本発明の改良触媒の製造に用いられるビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物の例証的だが制限的でない例は、ジヒドロカルビル置換ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジエチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジプロピル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジブチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジフェニル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジネオペ

ンチル、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジ(2-トリル)、ビス(シクロペンタジエニル)ジルコニウムジ(p-トリル)等；(モノヒドロカルビル-置換シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(メチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(エチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(プロピルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(プロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(n-ブチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(t-ブチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ベンジルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ベンジルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(メチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(トリメチルシ

ンタジエニル)およびビス(メチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムニ水素化物、(エチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(エチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムニ水素化物、(ブロピルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ブロピルシクロペンタジエニル)ジルコニウムニ水素化物、(n-ブチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(n-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムニ水素化物、(t-ブチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(t-ブチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムニ水素化物、(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(シクロヘキシルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムニ水素化物、(ベンジルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ベンジルシクロペンタジエニル)ジルコニウムニ水素化物、(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ジフェニルメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムニ水素化物等；(ポリヒドロカルビル置換-シクロペンタジエニル)ジルコニウム化合物、たとえば(ジメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(ジメチルシクロペンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(トリメチルシクロペンタジエニル)(シクロペンタジエニル)およびビス(トリメチルシ

特表平1-501950(7)

ロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(テトラメチルシクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(テトラメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(ペルメチルシクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(ペルメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(インデニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(インデニル) ジルコニウム ジメチル、(ジメチルシクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(ジメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムニ水素化物、(トリメチルシクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(トリメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムニ水素化物、(テトラメチルシクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(テトラメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムニ水素化物、(ペルメチルシクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(ペルメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムニ水素化物、(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムニ水素化物、(インデニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(インデニル) ジルコニウムニ水素化物

等；(金属ヒドロカルビル-置換シクロベンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえば(トリメチルシリルシクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(トリメチルシリルシクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(トリメチルゲルミルシクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(トリメチルゲルミルシクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(トリメチル鉛シクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(トリメチル鉛シクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(トリメチル鉛シクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(トリメチル鉛シクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(トリメチルシリルシクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(トリメチルシリルシクロベンタジエニル) ジルコニウムニ水素化物、(トリメチルゲルミルシクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(トリメチルゲルミルシクロベンタジエニル) ジルコニウムニ水素化物、(トリメチル鉛シクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(トリメチル鉛シクロベンタジエニル) ジルコニウムニ水素化物、(トリメチル鉛シクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(トリメチル鉛シクロベンタジエニル) ジルコニウムニ水素化物等；(ハロゲン置換-シクロベンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえば(トリフルオロメチルシ

クロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル) (シクロベンタジエニル) およびビス(トリフルオロメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウムニ水素化物等；珪素置換-ビス(シクロベンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロベンタジエニル) (トリメチルシリル) (メチル) ジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル) (トリフェニルシリル) (メチル) ジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル) [トリス(ジメチルシリル)シリル] (メチル) ジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル) [ビス(メシチル)シリル] (メチル) ジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル) (トリメチルシリル) (トリメチルシリルメチル) ジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル) (トリメチルシリル) (ベンジル) 等；(架橋-シクロベンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえばメチレン-ビス(シクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、エチレン-ビス(シクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチル、ジメチルシリル-ビス(シクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチルメチレン-ビス(シクロベンタジエニル) ジルコニウムニ水素化物、エチレン-ビス(シクロベンタジエニル) ジルコニウムニ水素化物、ジメチルシリル-ビス(シクロベンタジエニル) ジルコニウムニ水素化物等；ジルコナサイクル、た

とえばビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル) ジルコナ シクロブタン、ビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル) ジルコナ シクロベンタン、ビス(シクロベンタジエニル) ジルコナインダン等；オレフィン、ジオレフィンおよびアリイン(aryne) リガンド置換ビス(シクロベンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえばビス(シクロベンタジエニル) (1,3-ブタジエン) ジルコニウム、ビス(シクロベンタジエニル) (2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン) ジルコニウム、ビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル) (ベンジン) ジルコニウム等；(ヒドロカルビル) (ハイドライド) ビス(シクロベンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえばビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウム(フェニル) (ハイドライド)、ビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウム(メチル) (ハイドライド) 等；およびシクロベンタジエニル基上の置換基が金属に結合しているビス(シクロベンタジエニル) ジルコニウム化合物、たとえば(ベンタメチルシクロベンタジエニル) (テトラメチルシクロベンタジエニルメチレン) ジルコニウム水素化物、(ベンタメチルシクロベンタジエニル) (テトラメチルシクロベンタジエニルメチレン) ジルコニウム フェニル等である。

例証的ビス(シクロベンタジエニル) ハフニウムおよびビス(シクロベンタジエニル) チタニウム化合物の同様なリストを作ることはできたが、そのリストは、ビス

(シクロベンタジエニル) ジルコニウム化合物に関して示したリストとはほとんど同じであるから、そのようなリストは完全な開示には必要ないと思われる。しかし熟練せる当業者は、上記のいくつかのビス(シクロベンタジエニル) ジルコニウム化合物に相当するビス(シクロベンタジエニル) ハフニウム化合物およびビス(シクロベンタジエニル) チタニウム化合物は知られていないことに気がついている。したがってこれらの化合物のリストは少なくなるであろう。本発明の触媒組成物に有用なその他のビス(シクロベンタジエニル) ハフニウム化合物およびその他のビス(シクロベンタジエニル) チタニウム化合物、並びにその他のビス(シクロベンタジエニル) ジルコニウム化合物は熟練せる当業者には勿論明らかである。

本発明の触媒の製造において第二の成分として有用な化合物は、プロトンを供与することのできるブレンステッド酸であるカチオンと、複数の炭素原子を含み、比較的大きく、二成分を組み合わせたとき生成する活性触媒種を安定させることができる適合性アニオンとから成り、上記アニオンは、オレフィン-、ジオレフィン- およびアセチレン性不飽和基質或いはその他の中性ルエイス塩基、たとえばエーテル、ニトリル等によって置換されるほど十分に不安定である。既して、本発明の触媒の製造において有用な第二の化合物は、次の一般式の一つによつてあらわされるいかなる化合物であつてもよい：

ル基、または1箇以上の水素原子がハロゲン原子によつて置換された、1～約20箇までの炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基によって置換された置換アンモニウム塩、ホスフォニウム塩、3箇までの水素原子が、1～約20箇の炭素原子を含むヒドロカルビル基で、または1箇以上の水素原子がハロゲン原子によつて置換された、1～約20箇の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基で置換された置換ホスフォニウム基等のいづれかである；B、C、M、Hはそれぞれ、硝素、炭素、遷移金属および水素である；X₂、X₄、X₆はハイドライド基、ハリド基、1～約20箇の炭素原子を有するヒドロカルビル基、1箇以上の水素原子がハロゲン原子によつて置換され、1～約20箇の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基、有機メタロイドの有機部分の各ヒドロカルビル置換基が1～約20箇の炭素原子を含み、金属が元素周期表の第IV-A族から選ばれる有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択される基等である；a' およびb' は≥1の整数である；Cは≥1の整数である；a+b+cは2から約8までの偶数の整数である；m' は5から約22までの整数である。

本発明の触媒組成物の第二の成分として用いられる第二化合物の例証的な、だが非制限的な例は、アンモニウム塩、たとえばアンモニウム1-カルバドデカボレート(carbadodecaborate) (以下に列挙するアンモニウムカ

5. $[(L')_n H][\{(CX_2)_a (BX_4)_b (X_6)_c\}^{d-}] \cdot M^{m+}$

ここで、L' 一日はH⁺、アンモニウムまたは、3箇までの水素原子が1～約20箇の炭素原子を含むヒドロカルビル基、または1箇以上の水素原子がハロゲン原子によつて置換された、1～約20箇までの炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基によって置換された置換アンモニウムカチオン、ホスフォニウム塩、3箇までの水素原子が1～約20箇の炭素原子を含むヒドロカルビル基で、または1箇以上の水素原子がハロゲン原子によつて置換された、1～約20箇の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基で置換された置換ホスフォニウム基等のいづれかである；BおよびCはそれぞれ硝素および炭素である；X₂、X₄およびX₆は、ハイドライド基、ハリド基、1～約20箇の炭素原子を含むヒドロカルビル基、1箇以上の水素原子がハロゲン原子によつて置換された、1～約20箇の炭素原子を含む置換ヒドロカルビル基、有機部分の各ヒドロカルビル置換基が1～約20箇の炭素原子を含み金属が元素周期表の第IV-A族から選ばれる有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択される基等である；a' およびb' は≥1の整数である；Cは≥1の整数である；a+b+cは2から約8までの偶数の整数である；m' は5から約22までの整数である。

6. $[(L')_n H][\{(CX_2)_a (BX_4)_b (X_6)_c\}^{d-}] \cdot M^{m+} \cdot$

ここで、L' 一日はH⁺、アンモニウムまたは3箇までの水素原子が1～約20箇の炭素原子を含むヒドロカルビ

チオンのための例証的だが非制限的の対向イオンとして1-カルバドデカボレートを用いる；モノヒドロカルビル置換アンモニウム塩、たとえばメチルアルモニウム1-カルバドデカボレート、エチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、プロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、イソプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、アニリニウム1-カルバドデカボレート、(p-トリル)アンモニウム1-カルバドデカボレート等；ジヒドロカルビル置換アンモニウム塩、たとえばジメチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジエチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジイソプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、ジフェニルアンモニウム1-カルバドデカボレート、ジ(p-トリル)アンモニウム1-カルバドデカボレート等；トリヒドロカルビル置換アンモニウム塩、たとえばトリメチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリエチルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリプロピルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(n-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリフェニルアンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(p-トリル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、N,N-ジメチルアニリニウム1-カルバドデカボレート、N,N-ジエチルアニリニウム1-カルバドデカボレート等である。

式5に相当する第二化合物の例証的だが制限的でない例は【以下に列挙するアニオンの例証的だが制限的でない対向イオンとしてトリ(*n*-ブチル)アンモニウムを用いる】、アニオンの塩、たとえばビス【トリ(*n*-ブチル)アンモニウム】ノナボレート、ビス【トリ(*n*-ブチル)アンモニウム】デカボレート、ビス【トリ(*n*-ブチル)アンモニウム】ウンデカボレート、ビス【トリ(*n*-ブチル)アンモニウム】ドデカボレート、ビス【トリ(*n*-ブチル)アンモニウム】デカクロロデカボレート、ビス【トリ(*n*-ブチル)アンモニウム】ドデカクロロドデカボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウム1-カルバデカボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウム1-カルバウンデカボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウム1-カルバドデカボレート等；ボランおよびカルボラン錯化合物およびボランおよびカルボランアニオンの塩、たとえばデカボラン(14)、7,8-ジカルバウンデカボラン(15)、2,7-ジカルバウンデカボラン(16)、ウンデカハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボラン、ドデカハイドライド-11-メチル-2,7-ジカルバウンデカボラン、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムウンデカボレート(14)、トリ(*n*-ブチル)アンモニウム8-カルバデカボレート(12)、トリ(*n*-ブチル)アンモニウム7-カルバウンデカボレート(13)、トリ

(*n*-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(*n*-ブチル)アンモニウム2,9-ジカルバウンデカボレート(12)、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムドデカハイドライド-8-メチル7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-エチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-ブチル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-アリル-7,9-ジカルバウンデカボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-8-トリメチルシリル-7,8-ジカルバウンデカボレート、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-4,6-ジプロモ-7-カルバウンデカボレート等；ボランおよびカルボランおよびボランおよびカルボランの塩、たとえば4-カルバノナボラン(14)、1,8-ジカルバノナボラン(15)、8,9-ジカルバデカボラン(14)、ドデカハイドライド-1-フェニル-1,8-ジカルバノナボラン、ドデカハイドライド-1-メチル-1,8-ジカルバノナボラン、ウンデカハイドライド-1,3-ジメチル-1,8-ジカルバノナボラン等。

式6にしたがう第二の化合物の例証的だが非制限的な例は【以下に列挙するアニオンの例証的だが非制限的な対向イオンとしてトリ(*n*-ブチル)アンモニウムを用いて】、金属カルボランの塩および金属ボランアニオン、たとえばトリ(*n*-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイ

ドライド-1,8-ジカルバノナボレート)コバルテート(III)、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-1,8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(鉛盤塩)(III)、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)ニッケレート(III)、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)キュブレート(硝酸塩)(III)、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムビス(ウンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)アウレート(金銀塩)(III)、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)フェレート(III)、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムビス(ノナハイドライド-7,8-ジメチル-7,8-ジカルバウンデカボレート)クロメート(クロム酸塩)(III)、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムビス(トリプロモオクタハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)、トリ(*n*-ブチル)アンモニウムビス(ドデカハイドライドジカルバドデカボレート)コバルテート(III)、ビス【トリ(*n*-ブチル)アンモニウム】ビス(ドデカハイドライドドデカボレート)ニッケレート(III)、トリス【トリ(*n*-ブチル)アンモニウム】ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウ

ンデカボレート)クロメート(IV)、ビス【トリ(*n*-ブチル)アンモニウム】ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)マンガネート(IV)、ビス【トリ(*n*-ブチル)アンモニウム】ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)コバルテート(IV)、ビス【トリ(*n*-ブチル)アンモニウム】ビス(ウンデカハイドライド-7-カルバウンデカボレート)ニッケレート(IV)等である。代表的ホスフォニウム化合物の同様なリストも例証的第二化合物として記すことができるが、簡単にするために、上記アンモニウム-および置換アンモニウム塩に相当するホスフォニウム-および置換ホスフォニウム塩を本発明の第二化合物として用いることができるだけをつけ加えておく。

既して、そして上に確認された大部分の第一化合物は上に確認された大部分の第二化合物と結合して活性オレフィン錯合触媒を生成することができるが、連続重合法にとって最初に形成された金属カチオンか、またはその分解産物かのどちらかが比較的安定なオレフィン錯合触媒であることが重要である。アンモニウム塩を用いるとき、第二化合物のアニオンが加水分解に対して安定であることも重要である。第二化合物の酸性度が、必要なプロトン移動を容易にするために十分大きい(第一化合物に比較して)ことも重要である。反対に、金属錯合物の塩基性も、必要なプロトン移動を容易にするために十分大きくなければならない。減る種のメタロセン化合

特表平1-501950(10)

物一例証的だが制限的でない例としてビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルを用いることは、最も強いブレンステッド酸以外のすべてとの反応に抵抗する。したがってここに記載の触媒を形成するための第一成分としては適していない。但して、水性溶液によって加水分解され得るビス(シクロベンタジエニル)金属化合物は、ここに記載の触媒を形成する第一成分として適していると考えられる。

本発明の活性触媒を形成するための所望のカチオンと安定化イオンとの組み合わせに関して注意しなければならないことは、活性触媒を作るために組み合わせる二つの成分は、アニオンがモノマーまたはその他の中性リュイス塩基によって確実に置換されるように選ばなければならない、ということである。これは、シクロベンタジエニル炭素原子上の置換、並びにアニオンそのものへ置換に起因する立体障害によって行われる。ペルヒドロカルビル置換シクロベンタジエニル金属化合物および/またはかさ高の第二成分の使用は概ね所望の組み合わせを阻止しない、そして実際に、既してより不安定なアニオンを与える。それからさらに、ペルヒドロカルビル置換シクロベンタジエニル基から成る金属化合物(第一成分)は、朱置換シクロベンタジエニル基を含む金属化合物に比べてより広い範囲の第二化合物と共に効果的に用いられる。実際、ペルヒドロカルビル置換シクロベンタジエニル基を含む第一の化合物は、既して、より大きい

アニオンとより小さいアニオン両方を含む第二成分と組み合わせて用いるときに有効である。しかしながらシクロベンタジエニル基上の置換基の員および大きさが減るにつれて、より有効な触媒がより大きいアニオンを含む第二化合物で得られる。たとえば、上記の式6に包含されるもの、および式5でより大きいm値をもつもの。これらの場合、式5に包含される第二化合物を用いるとき $a+b+c=2$ であるのがより好ましい。 $a+b+c=4$ またはそれ以上の偶数の整数である第二化合物は、その後、生成金属カチオンと反応してその化合物を触媒的に不活性にする吸性B-且-B部分を有する。

既してその触媒は二つの成分を適当な溶媒中で約-100度~約300度の温度範囲で結合させることによってつくられる。その触媒を用いて、2箇から約18箇の炭素原子をもつ α -オレフィンおよびアセチレン的不飽和モノマーおよび4~約18箇の炭素原子を含むジオレフィンをそれだけでまたは組み合わせて重合できる。 α -オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和のモノマーをその他の不飽和モノマーと組み合わせて重合するためにもその触媒は用いられる。既して重合はこの種のモノマーの重合のための先行技術において公知の条件で行われる。触媒系は、もしその成分が直接重合プロセスに加えられ、適当な溶媒または希釈剤が上記重合プロセスに用いられるならば、そのままの場所(*in situ*)で形成されることは当然である。しかしながら触媒を置

合成触に加える前に、別の段階でその触媒を形成することが好ましい。触媒は自然発火性の種類を含まないが、触媒成分は水分および酸素の両方に敏感であり、窒素、アルゴンまたはヘリウムのような不活性環境でとり扱かなければならぬ。

上記のように本発明の改良触媒は、既して適した溶媒または希釈剤中でつくられる。適した溶媒または希釈剤としては、オレフィンの組合において溶媒として有用な、先行技術で公知のいかなる溶媒でもよい。そこで、適した溶媒は、必ずしも制限的ではないが、直鎖および分岐鎖の炭化水素、たとえばイソブタン、ブタン、ベンタタン、ヘキサン、ヘブタン、オクタン等；環式および脂環式炭化水素、たとえばシクロヘキサン、シクロヘブタン、メチルシクロヘキサン、メチルシクロヘブタン等、および芳香族-およびアルキル置換芳香族化合物、たとえばベンゼン、トルエン、キシレン等である。適した溶媒としては、従来のチーグラー-ナッタ重合触媒が用いられるとき適合溶媒としてこれまで有効でなかった塩基性溶媒、たとえばクロロベンゼン、ジクロロメタンおよび塩化プロピルも含まれる。

発明者は特定の理論にしばられることを望まないが、本発明の改良触媒の製造に用いられる二化合物が適した溶媒または希釈剤中で結合するとき、第二化合物のカチオン(プロトン)の全員または一部が金属含有(第一)成分上の置換基の一つと結合すると考えられる。第一の

成分が上記の一般式1のそれに相当する式を有する場合、中性の化合物が遊離し、それは溶液中に残るか、ガスとして放出される。この点に関して、第二化合物のカチオンがプロトンで、金属含有(第一)化合物の X_1 か X_2 が水素化物(hydrido)である場合は、水素ガスが遊離することに注目しなければならない。同様に、第二化合物のカチオンがプロトンで、 X_1 か X_2 がメチル基である場合、メタンがガスとして遊離する。第一成分が一般式2、3または4のそれに相当する式を有する場合には、金属含有(第一)成分上の置換基の一つはプロトシ化されるが、既して置換基は金属から遊離しない。金属含有(第一)成分: 第二成分カチオンの比が約1:1またはそれ以上になるのが好ましい。第二化合物のカチオンの共役塩基(conjugate base)は、もしそのような部分が残っているならば、溶液中に残っている中性化合物かまたは形成された金属カチオンとの錯化合物である、ただしカチオンは既して、中性共役塩基と金属カチオンとの結合が弱いか、または存在しないように、選択される。こうして、この共役塩基の立体的かきが増えるにつれて、それは活性触媒を妨害することなく簡単に溶液中に残る。たとえば、第二化合物のカチオンがアンモニウムイオンであるならば、このイオンは水素原子を遊離し、それはその後水素原子がカチオンであった場合のように反応してガス状水素、メタン等を形成し、カチオンの共役塩基はアンモニヤとなる。同じようにして、第二化合物のカ

特表平1-501950 (11)

チオンが、本発明において必要であるように最低1箇の水素原子を含むヒドロカルビル置換アンモニウムイオンであった場合、その水素原子は、水素がカチオンである場合と同じように反応し、カチオンの共役塩基はアミンとなるだろう。さらに、第二化合物のカチオンが本発明に必要であるように最低1箇のプロトンを含むヒドロカルビル置換キスフォニウムイオンである場合、カチオンの共役塩基はホスフォンとなる。

待定の理論によってしばられたくないが、金属含有(第一)成分が第二成分と反応したとき、触媒製造に用いられる第二成分にはじめから含まれていた非配位性アニオンは、形式的には配位数3、8+6価を有する金属カチオンかまたはその分解生成物と結合し、安定させる、と考えられる。そのカチオンおよびアニオンは、触媒が1つ以上のオレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不飽和モノマーとそれだけで、または1つ以上の他のモノマーと一緒に接触するときまで、このように結合したままでいる。上に記載のように、第二化合物に含まれるアニオンは、オレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不飽和モノマーによって適かに置換され、重合を容易にするように、十分不安定でなければならぬ。

上に記載のように、上に列挙した大部分の第一化合物は上に列挙した大部分の第二化合物と結合して活性触媒、特に活性な重合触媒を生成する。しかしながら実際の活

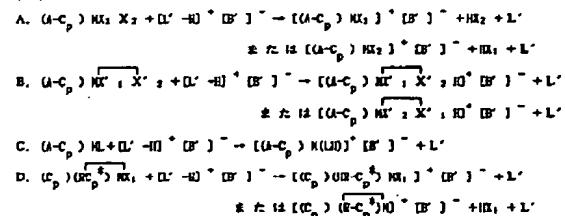
性触媒種は、それを分離し、その活性を定めるためには必ずしも十分安定ではない。その上、そして最初の金属カチオンの多くが比較的安定である一方、最初に形成された金属カチオンは分解して、活性重合触媒種かまたは触媒的に不活性な種類を与えることが明らかになった。しかし大部分の分解産物は触媒的に活性である。発明者は特定の理論によってしばられることを望んでいないが、活性分解産物を含む、まだ分離されていない活性触媒種は、分離され完全に特徴づけられた活性触媒種と同じ種類のものであるが、少くとも、触媒として機能するためには必要な構造、たとえば反応性金属-炭素結合を保持する、と考えられる。

待定の理論によって、しばられたくないが上述したように、シクロベンタジエニル環上の置換の程度および性質が、特に活性なオレフィン重合触媒を形成するために必要な安定化アニオンの大きさを定めるということを考えられている。この点に関して、メタロセンカチオン中のシクロベンタジエニル基上の置換基の数が5から0に減るにつれて、与えられるアニオンはだんだん不安定になる。こうして、メタロセンカチオンのシクロベンタジエニル基上の置換基の数が5から0へ減るにつれて、より大きいまたは反応性のより小さいアニオンを用いて、確実に不安定にし、特に活性な触媒種を形成せしめなければならない。

前述のことと従えば、安定な、分離可能、特徴づけ可

能のオレフィン重合触媒は、ビス(ペルメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルトリ(1-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンデカボレート(12)または7,8-ジカルバウンデカボラン(13)と一緒にし、反応させることによって作られる。安定な、分離可能なオレフィン重合触媒は、ビス(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル)タルコニウムジメチル7,8-ジカルバウンデカボラン(18)と結合させることによっても作られる。これらの場合の各々において、安定な重合触媒は、反応体を約-100°C～約300°Cの範囲内の温度で適した溶媒または稀釈剤に加えることによってつくられた。発明者が入手し得るあれやこれやの情報に基づくと、分離可能な、特徴づけ可能な重合触媒は、ビス(ペルヒドロカルビル-置換シクロベンタジエニル)金属化合物を上に列挙した一つ以上の第二化合物と結合させることによっても得られることが明らかであるように見える。また、活性だが分離不能の重合触媒は、各シクロベンタジエニル基上に5箇より少ないヒドロカルビル置換基を含むビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム化合物を、プロトン供与性のカチオンと、メタロセンカチオンを安定させることができ、組合中にオレフィン、ジオレフィンまたはアセチレン性不飽和モノマーによって置換されるほど十分不安定なアニオンを含む本発明の範囲内の適切な第二化合物、特に大きいアニオンをもつ第二化合物と反応させるとときにも得られる。

生ずる化学反応を、以下に記載される一般式を参照して示す：



上記の反応式において、文字A～Dは、有用なメタロセン化合物のため的一般式と組み合わせて示される数字1～4にそれぞれ相当する。B'は上の式5および6に略示される一般式に一致する適合性イオンをあらわす。4つの群のメタロセンの各々の、N,N-ジメチル-アミニニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(IV)との反応を、溶液^{1H} NMRまたは^{13C} NMRスペクトロスコピーによって試験した。どの場合にも、上に略示したものと一致する生成物が認められた。

従して、本発明の方法によって形成される安定な分離可能な触媒は溶媒から分離され、その後の使用のために保存されてもよい。しかしながら、分離されない触媒は、最後にオレフィン重合に用いられるまで、瓶ね溶液として保存される。或いは、本発明の方法によってつくられる触媒はいずれもその後の使用のために溶液として保持されるか、製造後直接受け、重合触媒として使用される。そ

の上、そして上記のように、触媒は、個々の成分を混合容器に通すことによってそのままの場所でつくられてもよい。その容器内で諸成分は接触し、反応して本発明の改良触媒を生成する。

既して、そして上記のように、本発明の改良触媒は、従来のチーグラーーナック触媒について先行技術で知られる条件で、オレフィン、ジオレフィンおよび／またはアセチレン性不飽和モノマーをそれだけで、またはその他のオレフィンおよび／またはその他の不飽和モノマーと組み合わせて重合させる。本発明の重合プロセスでは、分子量は、触媒濃度、重合温度、および重合圧力の関数であるようにみえる。既して、本発明の触媒で製造されるポリマーは、水素またはその他の遮蔽停止剤のない空気中で製造されるときは、末端不飽和を含む。

本発明の触媒で製造されるポリマー生成物には、アルミニウム、マグネシウム塗化物等のチーグラーーナック型触媒で製造されるポリマーに既に認められるいくつかの疵跡金属は、もちろんない。本発明の触媒で製造されたポリマー生成物は、アルミニウムアルキルのような金属アルキルを含むより一般的なチーグラーーナック触媒で製造したポリマーよりも広範囲に応用されるはずである。

発明の好ましい実施例

本発明の好ましい実施例において、重合触媒は第IV-B族金属の一つのビス（シクロベンタジエニル）化合物、

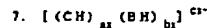
ここで：

B、C、H、MZはそれぞれ硼素、炭素、水素および遷移金属； a_z は0から2までの整数； b_z は0から2までの整数； c_z は2または3； m_z は9から11までの整数； $a_z + b_z + c_z = 4$ ； n_z および d_z はそれぞれ2と2、または3と1である。

アンモニウムカチオンの三置換基の各々は、同じかまたは異なる低級アルキル-またはアリール基である。低級アルキルとは、1個から4個までの炭素原子を含むアルキル基を意味する。式7によってあらわされるアニオンを用いる本発明の最も好ましい実施例では、ビス（ベンタメチルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジメチルがトリ（n-ブチル）アンモニウム1-カルバウニデンカボレートと結合して、最も好ましい触媒を生成する。式8であらわされるアニオンを用いる本発明の最も好ましい実施例では、ビス（ベンタメチルシクロベンタジエニル）ジルコニウムジメチルが7,8-ジカルバウンテンカボラン（13）と、結合して、最も好ましい触媒を生成する。式9によってあらわされるアニオンを用いる本発明の最も好ましい実施例では、ビス（シクロベンタジエニル）ジルコニウム-または-ハフニウムジメチルがN,N-ジメチルアニリニウムビス（7,8-ジカルバウンテンカボレート）コバルテート（III）と結合して最も好ましい触媒を生成する。本発明の好ましい実施例では触媒を作るのに用いる二成分が約0℃～約100℃の温度範囲で結合する。

もっとも好ましくは、二つが独立的に置換された、または置換されないシクロベンタジエニル基および二つの低級アルキル置換基または二つの水素化物を含むビス（シクロベンタジエニル）ジルコニウム、またはビス（シクロベンタジエニル）ハフニウム化合物を、以下に記載のものの一つと結合させることによって得られる：

（1）次の一般式を満足するボランまたはカルボランの三置換アンモニウム塩：

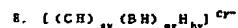


ここで：

B、CおよびHはそれぞれ硼素、炭素、水素；

a_z は0から1； c_z は1から2； $a_z + c_z = 2$ ； b_z は10から12までの整数。

（2）次の一般式を満足するボランまたはカルボランアニオンの三置換アンモニウム塩、または中性ボランまたはカルボラン化合物。

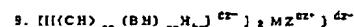


ここで：

B、C、Hはそれぞれ硼素、炭素および水素；

a_y は0から2までの整数； b_y は0から3までの整数； c_y は0から3までの整数； $a_y + b_y + c_y = 4$ ； m_y は9から18までの整数。

（3）次の一般式を満足する金属ボランまたは金属カルボランアニオンの二置換アンモニウム塩。



それら成分は、好ましくは芳香族炭化水素浴槽中で、最も好ましくはトルエン中で結合する。約10秒から約60分までの範囲の公称保持時間は、本発明の好ましい、および最も好ましい触媒を作るには十分である。

本発明の好ましい、そして最も好ましい実施例においては、形成直後の触媒を用いて1種類またはそれ以上の低級n-オレフィン、特にエチレンおよびプロピレン、最も好ましくはエチレンを約0℃から約100℃までの温度範囲で、約15psig(1.05 kg/cm²)～約500psig(35kg/cm²)の範囲内の圧力で重合する。モノマーは公称保持時間、約1～約60分の間重合条件下に保持され、触媒は、溶媒または活性剤1リットルあたり約10⁻⁵～約10⁻¹モルの範囲内の濃度で用いられる。

こうして本発明およびその好ましい、および最も好ましい実施態様を広く説明したが、同じことは次の実施例を参照することによってさらに明らかになる。しかし、実施例は説明の目的のためにのみ示されるのであって、発明を制限するものでないことは当然である。活性触媒を分離し、確認する実施例では、分析は固体状態の¹³C NMRスペクトロスコピーおよび溶液¹H NMRスペクトロスコピーによって行った。

実施例 1

この実施例において、活性オレフィン重合触媒は、1.0 gのビス（ベンタメチル-シクロベンタジエニル）ジルコニウムジメチルを50mLトルエン中で結合させ、

特表平1-501950 (13)

それから 0.82g トリ (n-ブチル) アンモニウム 7,8-ジカルバウンデカボレート (12) を加えることによって作られ、分離された。混合物を室温で 30 分間攪拌し、溶液を最初の容積の半分になるまで蒸発させ、ベンタンを、繰り点まで加えた。一晩 -20°C で冷却した後、黄色固体を採取し、ベンタンで洗い、乾燥した。活性触媒の収量は 0.75g であった。この生成物の一部を分析し、ビス (ベンタメチルシクロベンタジエニル) メチル (ドデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ジルコニウムとして確認された。

実施例 2

この実施例では、1.2g のビス (ベンタメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチルを 100ml ベンタンに溶かし、それから、0.88g の 7,8-ジカルバウンデカボラン (13) を含むトルエン溶液 5ml を滴下して加えることによって、活性オレフィン重合触媒を作った。溶液から明黄色の固体が沈殿した。30 分後、固体を採取し、ベンタンで洗い、乾燥した。生成物の収量は 0.95g であった。生成物の一部を分析し、実施例 1 で生成した同じ活性触媒であるビス (ベンタメチルシクロベンタジエニル) メチル (ドデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ジルコニウムとして確認された。

実施例 3

この実施例では、0.425g のビス (エチレテトラメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチルを

反応器から排出させ、反応器を開けた。生成した粒状ポリエチレンの収量は 76.6g であった。

実施例 5

この実施例では、再び、実施例 2 で生成した触媒の一部でエチレンを重合した、すなわち触媒 50mg を 100ml クロベンゼンに溶かし、それを窒素気流下で、あらかじめ窒素をどっと通し込んだ、操作できる鋼鉄製 1 リットルオートクレーブに移した。オートクレーブを 150psig (10.5kg/cm²) エチレンで加圧し、40°C で操作した。20 分後、反応器から排出し、反応器を開けた。生成した粒状ポリエチレンの収量は 3.3g であった。

実施例 7

この実施例では、80mg ビス (ベンタメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチルおよび 85mg 1,2-ジカルバウンデカボラン (13) を 20ml ジクロロメタンに溶解することによってその場所で生成した活性触媒でエチレンを重合した。それから大気条件下でエチレンを溶液中に 1 分間ぶくぶくと通し、その後過剰のエタノールに注入した。生成したポリエチレンを採取し、水とアセトンで洗い、乾燥した。ポリエチレン収量は 1.6g だった。

実施例 8

この実施例では、トルエン (5ml) 中でビス (ベンタメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチル (45mg) をオクタデカボラン (22) (20mg) と反応させる

60ml のベンタンに溶解し、0.125g の 7,8-ジカルバウンデカボラン (13) を含むトルエン溶液 5ml を滴下して加えることによって活性オレフィン重合触媒が作られた。溶液から明黄色固体が沈殿した。15 分後、固体を採取し、ベンタンで洗い、乾燥した。生成物の収量は 0.502g だった。生成物の一部を分析し、ビス (エチレテトラメチルシクロベンタジエニル) メチル (ドデカハイドライド-7,8-ジカルバウンデカボレート) ジルコニウムと確認した。

実施例 4

この実施例では、実施例 2 で生成した触媒の一部を用いてエチレンを重合した、すなわち、この触媒 50mg を 100ml トルエンに溶かし、その触媒溶液を窒素気流下で、あらかじめ窒素をどっと通し込んだ、操作できる鋼鉄製 1 リットルオートクレーブに移した。そのオートクレーブを 300psig (21kg/cm²) エチレンで加圧し、60°C で操作した。30 分後、反応器から排出させ、反応器を開けた。生成した粒状ポリエチレンの収量は 22.95g であった。

実施例 5

この実施例では、実施例 3 で生成した触媒でエチレンを重合した、すなわちこの触媒 50mg を 100ml トルエンに溶解し、その触媒溶液を窒素気流下で、あらかじめ窒素をどっと吹き込んだ、操作できる鋼鉄製 1 リットルオートクレーブに移した。オートクレーブを 400psig (28kg/cm²) エチレンで加圧し、40°C で操作した。1 時間後、

ことによって活性触媒を作った。かなり多量のガス放出があった。エチレンをその溶液に 1 分間通すと、溶液は熱くなった。バイアルを開け、アセトンを加えるとポリマーが沈殿し、それを採取してアセトンで洗い、乾燥した。分離されたポリマーの収量は 0.82g であった。

実施例 9

この実施例では、serus-capped 丸底フラスコ中で、トルエン (50ml) 中でビス (ベンタメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチル (40mg) をトリ (n-ブチル) アンモニウム トリアカイハイドライド-7-カルバウンデカボレート (80mg) と反応させることによって活性触媒を製造した。その溶液は無色から橙黄色になった。エチレンを 1 分間その溶液に通すと、その溶液は熱くなり、ポリマーが溶液から沈殿した。

実施例 10

この実施例では、ヘキサジュウテリオベンゼン 1ml 中で 50mg ビス (ベンタメチルシクロベンタジエニル) ジルコニウム ジメチルと 40mg トリ (n-ブチル) アンモニウム 1-カルバドデカボレートを結合させ、その溶液を NMR チューブに入れるという方法で、活性触媒が NMR チューブ中で製造された。その後、1H NMR スペクトロスコピーによって原材料の消失が認められた、そして原料が消失したとき、エチレンを NMR チューブに注入した。固体ポリマーが溶液から沈殿した。

実施例 11

特表平1-501950(14)

この実施例でも、ヘキサジュウチリオベンゼン1ml中に100mgビス【1,3-ビス(トリメチルシリル)シクロベンタジエニル】ジルコニウムジメチルおよび60mgトリ(オブチル)アンモニウム-1-カルバドテカルボレートを溶かし、それからその溶液をNMRチューブに入れるという方法で、活性触媒がNMRチューブ中に製造された。

¹H NMRスペクトラムで原料の消失が認められた。原料のジルコニウム化合物が全部消失したとき、エチレンをチューブに注入し、固体ポリマーが溶液から沈殿した。

実施例 12

この実施例でも、ヘキサジュウチリオベンゼン1ml中に100mg(ベンタメチルシクロベンタジエニル)【1,3-ビス(トリメチルシリル)シクロベンタジエニル】ジルコニウムジメチルおよび70mgトリ(オブチル)アンモニウム-1-カルバドテカルボレートを溶かし、それからその溶液をNMRチューブ中に入れることによって、活性触媒をNMRチューブ中に形成した。¹H NMRスペクトラムによって原料の消失を追跡し、原料ジルコニウム化合物の全部が消失したときエチレンをチューブに注入した。その後固体のエチレンポリマーが溶液から沈殿した。

実施例 13

この実施例では、serum-cappedバイアル中で、トルエン7ml中に80mgビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよび50mgビス【トリ(オブチル)アンモニウム】ドデカボレートを懸濁させること

テレンの収量は0.41gであった。

実施例 14

この実施例では、serum-cappedバイアルに入れたトルエン(10ml)中でビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル(40mg)をN,N-ジメチルアニリニウムビス(1,8-ジカルバウンドカボレート)コバルテート(III)と反応させることによって活性触媒を製造した。エチレンを溶液を通して、混合物は熱くなり、ポリマーが生成した。バイアルを開け、内容物をアセトンで精製した。それから沪過し、乾燥した。分離したポリマーの収量は0.33gであった。

実施例 15

この実施例では、serum-capped丸底フラスコに入れたトルエン(30ml)中でビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル(40mg)をトリ(オブチル)アンモニウムビス(1,8-ジカルバウンドカボレート)ニッケレート(III)(45mg)と反応させることによって活性触媒を作った。エチレンを1分間溶液を通して。ポリマーが溶液から沈殿するにつれて溶液は熱くなかった。フラスコを開けて内容物をアセトンで精製した。固体ポリマーを沪取し、アセトンで洗い、乾燥した。分離ポリマーの収量は0.48gであった。

実施例 16

この実施例では、ゴム隔膜をかぶせた250ml丸底フラスコ中の100mlトルエンに、100mgビス(メチルシクロ

とによって活性触媒を製造した。混合すると、懸濁液は無色から黄緑色に変わった。エチレンを30秒間溶液を通して、溶液が温かくなるにつれて白色ポリマーが生成した。バイアルを開け、ポリマーをエタノールで沈殿させた。ポリエチレンの収量は0.18gであった。

実施例 17

この実施例ではserum-cappedバイアルに入れたトルエン(5ml)中でビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル(45mg)をトリ(オブチル)アンモニウムウンデカハイドライド-1-カルバウンドカボレート(30mg)と反応させることによって活性触媒が製造された。溶液は無色から黄色に変わった。エチレンを30秒間溶液を通して、溶液は熱くなり、ポリマーが沈殿した。

実施例 18

この実施例では、serum-cappedバイアル中でトルエン5mlに80mgビス(ベンタメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよび90mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(1,8-ジカルバウンドカボレート)コバルテート(III)を懸濁させることによって、活性触媒を作った。黄色溶液はガス放出と共に橙紫色に変わった。エチレンを30秒間溶液を通して、溶液はかなりの熱を放出して深紫色に變り、粘稠になった。バイアルを開け、固体をエタノールで沈殿させた。これを10%苛性ソーダ水溶液、エタノール、アセトンおよびヘキサンで洗った。ポリエ

ーベンタジエニル)ジルコニウムジハイドライドおよび180mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(1,8-ジカルバウンドカボレート)コバルラート(IV)を懸濁することによって活性触媒をつくった。エチレンを10分間、溶液を通した。フラスコを開け、内容物をヘキサンに注入し、沪別し、乾燥した。ポリマー収量は2.88gであった。

実施例 19

この実施例では、ゴム隔膜でキャップした100ml丸底フラスコ中のトルエン50mlに105mgビス【1,8-ビス(トリメチルシリル)シクロベンタジエニル】ジルコニウムジメチルおよび80mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(1,8-ジカルバウンドカボレート)コバルテート(III)を懸濁することによって活性触媒をつくった。エチレンを10分間溶液を通した。フラスコを開け、内容物をエタノール中に注ぎ、蒸発させた。ポリマーの収量は2.7gであった。

実施例 20

この実施例ではゴム隔膜でキャップした100ml丸底フラスコに入れたトルエン50ml中で、50mgビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよび90mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(1,8-ジカルバウンドカボレート)コバルテート(III)を振拌することによって活性触媒をつくった。エチレンをその溶液を通して、1分間は明らかな反応は認められなかったが、その後、顕著な

混濁を見ることができた。10分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで稀釈し、乾燥させた。ポリマーの収量は1.9gであった。

実施例 21

この実施例では、瓶蓋でキャップした(serum-capped)丸底フラスコに入れたトルエン50ml中で69mgビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルを90mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)と反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通して、30秒後に顯著な混濁があらわれ、溶液は熱くなつた。10分後、溶液をアセトンに注入し、ポリマーを沪別し、乾燥した。錐状ポリエチレンの収量は2.2gであった。

実施例 22

この実施例ではserum-cappedバイアルに入れたトルエン5mlビス(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルを45mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)と反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通して、ポリマーが生成し、混合物は熱くなつた。1分後、バイアルを開け、内容物をアセトンでうすめて、沪別した。錐状ポリエチレンの収量は0.35gであった。

実施例 23

この実施例では、トルエン稀釈剤中でエチレンと1-ブ

/cd) エチレンで加圧した。オートクレーヴを50°Cで20分間搅拌し、その後冷やし、詰出させた。内容物を空気気流下で乾燥した。分離ポリマーの収量は75.1gであった。ポリマーの融点は109°Cで、赤外スペクトロスコピーによる分析は、炭素原子100箇につき約29のエチル分枝があることがわかった。

実施例 24

この実施例では、serum-capped丸底フラスコに入れた25mlトルエン中で66mg1-ビス(シクロベンタジエニル)チタン-3-ジメチル-シラシクロブタンおよび68mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)を反応させることによって、エチレンを重合した。溶液は、エチレンを通すと黒ずんだ。10分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで稀釈した。ポリマーを沪別し、エタノールおよびアセトンで洗い、乾かした。分離ポリエチレンの収量は0.09gであった。

実施例 25

この実施例では、serum-capped丸底フラスコに入れたトルエン20ml中で61mg1-ビス(シクロベンタジエニル)ジルコン-3-ジメチルシラシクロブタンおよび87mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)を反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通して、溶液は黒くになってポリマーが沈殿した。10分後、バイアルを

テンを共重合させた、そのためには、50mgビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよび45mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)からそのままの場所でつくられた触媒を含むトルエン溶液35mlを、空気気流下で、あらかじめ空素を流し込んだ、乾燥、無酸素トルエン400mlを含む1リットル、ステンレス鋼製オートクレーヴに加えた。1-ブテン(200ml)をそのオートクレーヴに加え、それをさらに120psig(7.18kg/cm²)のエチレンで圧をかけた。オートクレーヴを50°Cで30分間搅拌し、それから冷やし、(ガス)詰出させた。内容物を空気気流下で乾燥した。分離したポリマーの収量は44.7gであった。ポリマーの融点は117°Cで、赤外スペクトロスコピーによる分析の結果、1000炭素原子あたり、約17のエチル分枝があることがわかった。

実施例 26

この実施例では、70mgビス(シクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルおよび45mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)を含む触媒-トルエン溶液50mlを、あらかじめ空素を流し込んだ、400ml乾燥、無酸素トルエンを含む1リットル-ステンレス鋼製オートクレーヴに、空気気流下で加えるという方法で、エチレンと1-ブテンをトルエン稀釈液中で共重合させた。1-ブテン(200ml)をオートクレーヴに加えた、それをさらに120psig(7.18kg/cm²)

開け、内容物をエタノールで稀釈した。沈殿を沪別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は1.41gであった。

実施例 27

この実施例では、serum-capped丸底フラスコに入れたトルエン20ml中で82mg1-ビス(シクロベンタジエニル)ハフナ-3-ジメチルシラシクロブタンおよび88mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)を反応させることによってエチレンを重合させた。エチレンを溶液を通して、ポリマーが沈殿し、溶液は熱くなつた。5分後、フラスコを開け、内容物をエタノールでうすめた。ポリマーを沪別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は1.54gであった。

実施例 28

この実施例では、serum-cappedびんに入れたトルエン50ml中で87mgビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)および88mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)を反応させることによってエチレンを重合した。エチレンを溶液を通して、溶液は徐々に黒くなつた。15分後、びんを開け、内容物をエタノールで稀釈した。ポリマーを沪別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリマーの収量は1.87gであった。

特表平1-501950 (16)

実施例 29

この実施例では、serum-cappedびんに入れた50mlトルエン中で40mgビス(シクロベンタジエニル)ハフニウム(2,3-ジメチル-1,3-ブタジエン)を43mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)と反応させることによってエチレンを重合させた。エチレンを溶液を通して、溶液は30秒以内に混濁した。20分後びんを開け、内容物をエタノールで精製した。固体ポリマーを沪別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.49gであった。

実施例 30

この実施例では、serum-capped丸底フラスコに入れたトルエン20ml中で55mg(ベンクメチルシクロベンタジエニル)(テトラメチル-エタ¹-メチレン-エタ⁵-シクロベンタジエニル)ジルコニウムフェニルおよび45mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)と反応させることによってエチレンを重合させた。エチレンを溶液を通して、ほとんど同時にポリマーが生成し、多量の熱が放出された。5分後、フラスコを開け、内容物をエタノールで精製した。沈殿物を沪別し、エタノールで洗い、乾燥した。分離したポリエチレン収量は0.55gであった。

実施例 31

この実施例では、serum-cappedびんに入れたトルエン

50ml中で80mg(ベンクメチルシクロベンタジエニル)(テトラメチルシクロベンタジエニルメチレン)ハフニウムベンジルおよび80mgN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)を反応させることによってエチレンを重合させた。エチレンを10分間その溶液を通して、溶液が温かくなるにつれてポリマーが沈殿した。びんを開け、内容物をエタノールで精製した。固体ポリマーを沪別し、アセトンで洗い、乾燥した。分離したポリエチレンの収量は0.92gであった。

実施例 32

この実施例では、10mlトルエン中で0.42gビス(トリメチルシリルシクロベンタジエニル)ハフニウムジメチルを0.08gN,N-ジメチルアニリニウムビス(7,8-ジカルバウンデカボレート)コバルテート(III)と反応させることによってエチレンを重合させた。この溶液の一部(0.4ml)をイソパール(isopar)の3000パール(305kg v/cd)の圧力下で、エチレンで1500パール(1530kg v/cd)に加圧されたオートクレーブに注入し、180°Cに加熱した。5秒後、オートクレーブから内容物を出した。重合平均分子量144,000、分子量分布2.9をもつ線状ポリエチレン(2.1g)が分離された。

本発明を、その特別の実施形態を参照して記述し、説明したが、熟練せる当業者は、ここに必ずしも説明されていない変更にも同じことが有効であることを理解でき

手 続 補 正 書

昭和63年12月7日

特許庁長官 殿

1 事件の表示

国際出願番号 PCT/US88/00222

2 発明の名称

触媒、これらの触媒の製法およびこれらの触媒を使用する重合プロセス

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 エクソン・ケミカル・パテント・インク

4 代理人

住所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号

相互永田町ビルディング8階 電話 581-9371

氏名 (7101)弁理士 山崎行造

同所

氏名 (8821)弁理士 生田哲郎

同所

氏名 (7603)弁理士 木村博

同所

氏名 (9444)弁理士 竹中俊子

同所

5 補正命令の日付

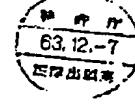
昭和年月日

6 補正の対象

タイプ印刷により添付した明細書及び請求の範囲の翻訳文。

7 補正の内容

別紙のとおり



I. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER (International Classification Number, if any, and Corresponding European Patent Classification (IPC) or other relevant Classification and IPC)	
IPC: C 08 F 4/64; C 08 F 4/76; C 08 F 10/00; C 07 F 17/00	
II. FILING REFERENCES	
Title: <i>Alkylbis(cyclopentadienyl)titanium compounds</i> (Priority No. 1)	
Date of Application: 1986-01-10	
Description: Extracted after the following document was published in the European Patent Office in the Priority Document:	
Cited in Document: "Synthesis and Insertion reactions of cationic alkylbis(cyclopentadienyl)titanium compounds", page 1610-1611 see the whole abstract cited in the application	
Cited in Document: EP. A- 0200351 (MITSUI PETROCHEN) 5 November 1986 see the whole document cited in the application	
Cited in Document: U.S. A. 3231593 (W. HAFNER et al.) 26 January 1966 see claims; column 5, line 71 - column 7, line 7; examples	

<p><small>* Search conducted after the publication of this document in the European Patent Office in the Priority Document. The document is not yet published in the European Patent Office. The document is not yet published in the European Patent Office in the Priority Document.</small></p> <p><small>** Search conducted after the publication of this document in the European Patent Office in the Priority Document. The document is not yet published in the European Patent Office in the Priority Document.</small></p> <p><small>*** Document which may throw doubts on priority claimed or which may be used to determine the priority of another document.</small></p> <p><small>**** Document which may throw doubts on priority claimed or which may be used to determine the priority of another document.</small></p> <p><small>***** Document published prior to the International filing date but later than the priority date.</small></p> <p><small>***** Document published prior to the International filing date but later than the priority date.</small></p> <p><small>***** Document number of the same patent family.</small></p>	
IV. CERTIFICATION	
Date of the Act of Compliance of the International Search 14th April 1988	Date of Making of the International Search Report 19 MAY 1988
International Searching Authority European Patent Office	
Signature of Authority Officer T. J. VAN DER PUTTEN	

This search lists the patent family documents relating to the priority document cited in the above-mentioned International Search Report. The numbers are equivalent to the European Patent Office (EPO) file no. 0200351. The European Patent Office is in no way liable for these documents which are merely given for the purpose of information.

Patent document cited in priority report	Publication date	Patent family members	Publication date
EP-A- 0200351	05-11-86	JP-A- 61221207 US-A- 4704491 JP-A- 62121710	01-10-86 03-11-87 03-06-87
US-A- 3231593		None	

For more details on this search, see Official Journal of the European Patent Office, No. 11/87

平成 7.8.18 発行

手 紙 補 正 書

平成 7年 1月27日

国

特許法第17条第1項又は第17条の2の規定による補正の掲載

昭和63年特許願第501758号(特表平 1-501950号、平成1年7月6日発行公表特許公報)については特許法第17条第1項又は第17条の2の規定による補正があったので下記のとおり掲載する。

Int.Cl. ⁶	識別記号	序内整理番号
C08F 4/642	MPG	8319-4J
C07F 17/00		9155-4H
C08F 10/00		

明細書中特許請求の範囲を次のように訂正する。

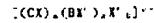
「特許請求の範囲

1. 次の一般式



によってあらわされ、

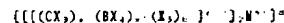
ここで、Mはチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)およびハフニウム(Hf)から成る群から選択される金属で；(A-Cp)は(Cp)、(Cp²)またはCp-A'-Cp²で、CpとCp²は同じかまたは異なる置換または未置換のシクロベンタジエニル基で；A'は第IV-A族元素を含む共有結合架橋基であり；X₁はハイドライド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から選択され、B'は次の一般式



ここで、B_aおよびC_bはそれぞれ調素および族素；

X_a、X'_bおよびX'_cはハイドライド基、ハリド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択される基で；

aおよびbは20の整数；cは≥1の整数；a+b+cは2から約8までの偶数の整数；mは5から約22までの範囲の整数；および



ここで、B_a、C_bおよびMはそれぞれ調素、族素および遷移金属；X_a、X'_bおよびX'_cはハイドライド基、ハリド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択され；a'およびb'は同じか異なる≥0の整数；c'は≥2の整数；a'+b'+c'は4から約8までの偶数の整数；m'は6から約12までの整数；nは2c'-n-dとなるような整数；dは≥1の整数である；

のうちの一つの式によってあらわされる適合性非配位性アニオンである化合物を含む物質組成物。

2. (A-Cp)がビス(ペルアルキル置換シクロベンタジエニル)で、X₁がアルキル基で；B'が(ドデカハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)で、Mがジルコニウムであり、ペルアルキル置換シクロベンタジエニル基の各アルキル基が独立的にC₁-C₂₀アルキル基で、アルキル群はC₁-C₂₀アルキル基で、ペルアルキル置換基は好ましくはベンタメチルまたはエチルチトラメチルで、アルキル基は好ましくはメチル基である請求項1に記載の物質組成物。

特許庁長官 聲

1 事件の表示

昭和63年特許願第501758号

2 発明の名称

触媒、これらの触媒の製法およびこれらの触媒を使用する適合プロセス

3 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名 称 エクソン・ケミカル・パテント・インク

4 代理人

住 所 東京都千代田区永田町1丁目11番28号

相互永田ビルディング 8階

電話 0381-9371

氏 名 (7101)弁理士 山崎行道

同 所

氏 名 (7603)弁理士 木村博

5 拒絶理由通知の日付

平成 年 月 日

6 補正の対象

請求の範囲。

7 補正の内容

別紙のとおり。

ニル基の各アルキル基が独立的にC₁-C₂₀アルキル基で、アルキル群はC₁-C₂₀アルキル基で、ペルアルキル置換基は好ましくはベンタメチルまたはエチルチトラメチルで、アルキル基は好ましくはメチル基である請求項1に記載の物質組成物。

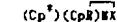
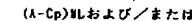
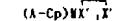
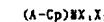
3. (a) 通した溶媒または希釈剤中で、プロトンと反応できる最低一つの置換基を含むビス(シクロベンタジエニル)金属化合物から成り、前記金属がチタニウム、ジルコニウムおよびハフニウムから成る群から選択される最低一つの第一化合物および、プロトンを与えることができるカチオンと、複数の調素原子を含む、かさ高で不安定で、二化合物間の反応の結果生成する金属カチオンを安定化することができるアニオンとから成る最低一つの第二化合物を一緒にし、

(b) 第二化合物のカチオンによって提供されるプロトンが前記金属化合物に含まれる前記置換基と反応するのに十分な時間、段階(a)で接触を保持し、

(c) 段階(b)からの直接生成物として、または1つまたはそれ以上の前記直接生成物の分解産物として、活性触媒を回収する。

諸段階から成る、触媒の製法。

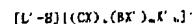
4. 前記ビス(シクロベンタジエニル)金属化合物が次の一般式によって表され



ここで、Mはチタニウム(Ti)、ジルコニウム(Zr)およびハフニウム(Hf)から成る群から選択される金属；(A-Cp)は(Cp)、(Cp²)またはCp-A'-Cp²で、CpおよびCp²は同じかまたは異なる置換または未置換のシクロベンタジエニル基で、任意に2個の独立的に置換された、または置換されない基であり；A'は第IV-A族の元素を含む共有結合架橋基であり；しはオレフィン、ジオレフィンまたはアリインリガンドである；X₁およびX₂はハイドライド基、ヒドロカルビル基、置換ヒドロカルビル基、任意に

2箇の低級アルキル置換基または2箇のハイドライド、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選択され；X'、およびX''は金属原子に結合して金属サイクルを形成し、ここでは金属、X'、およびX''は約3乃至20の炭素原子を含む炭化水素環を形成し；Rは、やはり金属原子に結合したシクロペンタジエニル基の一つの上にある置換基である、請求項3に記載の方法。

5. 前記第二化合物が、次の一般式



ここで、L'、HはH'、アンモニウムまたは、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換される3箇までの水素原子をもつ置換アンモニウム基、ホスフォニウム、またはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基に上って3箇までの水素原子が置換された置換ホスフォニウム基等であり；BおよびCはそれぞれ酸素および炭素であり；X、X'、およびX''はハイドライド基、ハリド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から成る群から独立的に選ばれる基であり；a、b、cは2の整数；cは2の整数；a+b+c=2から約8までの偶数の整数；mは5～約22の範囲の整数である；およびまたは

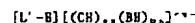


ここで、L'、HはH'、アンモニウムまたは、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で3箇までの水素原子が置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウムまたはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で3箇までの水素原子が置換された置換ホスフォニウム基等であり、B、C、M、およびHはそれぞれ酸素、炭素、遷移金属および水素であり；X、X'、およびX''はハイドライド基、ハリド基、ヒドロカルビル基、有機メタロイド基等から成る群から独立的に選ばれ；a'、およびb'は同じか異なる2の整数であり；c'は2の整数；a+b'+c'=4から約8までの偶数の整数；m'は0から約12までの整数；n=2c'-n-dとなるような整数；dは2の整数である、中の一つによつてあらわされる請求項3または請求項4に記載の方法。

6. 段階(a)の接触が約-100°C～約300°Cまでの範囲の温度で、好ましくは0～

45.000psig(0～28471kg/cm²)の圧力下で行われる請求項3乃至5のいずれかに記載の方法。

7. 第二化合物が一般式



によってあらわされ

ここで、L'、HはH'、アンモニウムまたは、ヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で3箇までの水素原子が置換された、任意に三置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウム、またはヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で3箇までの水素原子が置換された置換ホスフォニウム基等であり、B、CおよびHはそれぞれ酸素、炭素、および水素で；aは0か1；cは2か1であり；a+x+c=2；bは10から12までの整数である、請求項3乃至6のいずれかに記載の方法。

8. 前記第二化合物がビス[トリ(n-ブチル)アンモニウム]ドカボレートおよびビス(n-ブチル)アンモニウム1-カルバウンドカまたは1-カルバウンドカボレートから成る群から選択され、前記第一化合物がビス(ペントメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、(ペントメチルシクロベンタジエニル)(シクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチル、および「1,3-ビス(トリメチルシリル)シクロベンタジエニル」ジルコニウムジメチルから成る群から選択される請求項7に記載の方法。

9. 前記第二化合物が次の一般式によってあらわされ



ここで、L'、HはH'、アンモニウムまたは、3箇までの水素がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された、任意に三置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウムまたは3箇までの水素がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された置換ホスフォニウム基等であり；B、C、Hはそれぞれ酸素、炭素、遷移金属および水素で；a、yは0から2までの整数；b、yは0から3までの整数；c、yは0から3までの整数；a+y+b+y+c+y=4；そしてm、yは9から18までの整数である、請求項3から請求項6までのいずれかに記載の方法。

10. 前記第二化合物がトリ(n-ブチル)アンモニウム7,8-ジカルバウンドカボレートおよびトリ(n-ブチル)アンモニウムトリデカハイドライド-7-カルバウンドカボレートから成る群から選択され、この場合第一化合物が好ましくはビス(ペントメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルであり、かつ/またはL'、HはH'、より好ましくは7,8-ジカルバウンドカボラン(13)またはオクタデカボラン(22)であり、この場合任意に前記第一化合物がビス(ペントメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルおよびビス(エチルテトラメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルから成る群から選択される請求項9に記載の方法。

11. 前記第二化合物が次の一般式によってあらわされ



ここで、L'、HはH'、アンモニウムまたは3箇までの水素原子がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基で置換された置換アンモニウム基、ホスフォニウム、または3箇までの水素原子がヒドロカルビルまたは置換ヒドロカルビル基によって置換された置換ホスフォニウム基等であり；B、C、HおよびM、Zはそれぞれ酸素、炭素、水素および遷移金属であり；a、zは0から2までの整数；b、zは0から2までの整数；c、zは2か3；m、zは9から11までの整数；a+b+z+c=4；n、yおよびd、zはそれぞれ2と2、または3と1である、請求項3乃至請求項6のいずれかに記載の方法。

12. 前記第二化合物がN,N-ジメチルアリニウムビス(ケンデカハイドライド-7,8-ジカルバウンドカボレート)コバルテート(II)であり、かつ/または前記第一化合物が1-ビス(シクロベンタジエニル)チタナ-3-ジメチルシリジクロブタン、1-ビス(シクロベンタジエニル)ジルコナ-3-ジメチルシリジクロブタン、および1-ビス(シクロベンタジエニル)ハフナ-3-ジメチルシリジクロブタン、ビス(シクロベンタジエニル)ジルコニウム(2,3ジメチル-1,3-ブタジエン)およびビス(シクロベンタジエニル)ハフニウム(2,3ジメチル-1,3-ブタジエン)、(ペントメチルシクロベンタジエニル)(テトラメチルシクロベンタジエニルメチレン)ジルコニウムフェニルおよ

び(ペントメチルシクロベンタジエニル)(テトラメチルシクロベンタジエニルメチレン)ハフニウムベンジルから成る群から選択され；または第二化合物がN,N-ジメチルアリニウムビス(7,8-ジカルバウンドカボレート)ニッケレート(II)およびN,N-ジメチルアリニウムビス(7,8-ジカルバウンドカボレート)フェレート(II)での場合好ましくは第一化合物がビス(ペントメチルシクロベンタジエニル)ジルコニウムジメチルである請求項1に記載の方法。

13. 2乃至約18の炭素原子を含むn-オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不饱和化合物を、単独で、または1種類またはそれ以上のモノマーと組み合わせて、重合する方法であつて、

(a) 約-100°Cから約300°Cまでの範囲内の温度、約0から約45.000psig(0～28471kg/cm²)の範囲内の圧力で、オレフィン、ジオレフィンおよび/またはアセチレン性不饱和モノマーを、単独で、または1種類かそれ以上のモノマーと組み合わせて適当な粗体、粉体または希釈剤中で、請求項3乃至12のいずれかに記載の方法によって、あらかじめ製造した、或いはその場で製造した触媒と、重合の間接触させ、

(b) 段階(a)の接触を少くとも上記オレフィンの一部が重合するのに十分な時間維持し、

(c) ポリマー生成物を回収する

段階からなる重合方法。

14. 請求項3乃至請求項12のいずれかに記載の方法により製造される触媒。

15. 請求項13の方法にしたがつて製造されるポリオレフィン。

16. 第IV-B族金属の加水分解可能なビス(シクロベンタジエニル)金属化合物または触媒的に活性なその分解生成物から誘導されたカチオン、および複数の炭素原子を含む重合中にオレフィン、ジオレフィン、および/またはアセチレン性不饱和モノマーで置換されるのに十分なほど不安定である安定化アニオンを含むイオン性重合触媒。